

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **03-115578**

(43)Date of publication of application : **16.05.1991**

(51)Int.Cl.

C23C 16/50
B01J 2/00
B01J 2/16
B01J 19/08
B22F 1/02
C01B 21/06
C01B 21/068
C01B 21/082
C01B 31/36
C04B 35/00
C04B 35/56
C04B 35/58
C23C 16/32
C23C 16/34

(21)Application number : **01-253173**

(71)Applicant : **mitsubishi heavy ind ltd**

(22)Date of filing : **28.09.1989**

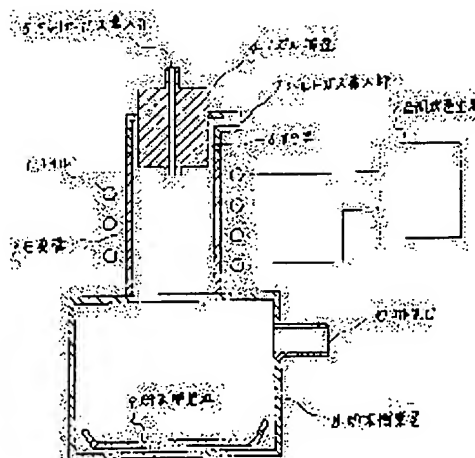
(72)Inventor : **NOTOMI HIROSHI
TSUNODA HIDEO
TAKEDA YASUYUKI
KODAMA KATSU**

(54) METHOD FOR COATING POWDER PARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently coat powder particles with the compd. of the metal of a metal halide and nitrogen element by supplying metal halide vapor and gaseous nitrogen into a heat resistant tube generated by plasma and further supplying the powder particles thereto.

CONSTITUTION: Gaseous Ar is supplied from a shielding gas introducing part 7 and a carrier gas introducing hole 5 into a quartz tube 3 and is filled thereon. The plasma is generated by the operation of a high-frequency generator 2 and a high-frequency output is increased. Cooling water is circulated to the quartz tube 3 and a nozzle structure 4. While H₂ is supplied



from the introducing part 7, the high frequency output is increased and, thereafter, a TiCl_4 soln. kept at a prescribed temp. is supplied from the introducing part 7 into the quartz tube 3 by the gaseous Ar. The gaseous N_2 is supplied therein as well. SiC powder is supplied from the introducing hole 5 into the quartz tube 3 and is brought into reaction, by which the surface of the SiC powder is coated with TiN. This powder is deposited on a powder capturing tray 9 in a powder capturing chamber 8. The coating of the surface of the SiC powder with the TiN is efficiently executed at the high speed in this way.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-115578

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)5月16日

C 23 C 16/50
B 01 J 2/00
2/18

B

8722-4K
6791-4G
6791-4G※

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 粉末粒子のコーティング方法

⑯ 特 願 平1-253173

⑰ 出 願 平1(1989)9月28日

⑱ 発 明 者 納 富 啓 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎
研究所内
⑱ 発 明 者 角 田 英 雄 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎
研究所内
⑱ 発 明 者 武 田 恭 之 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎
研究所内
⑱ 発 明 者 児 玉 克 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎
研究所内
⑲ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号
⑳ 代 理 人 弁理士 塚本 正文 外1名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

粉末粒子のコーティング方法

2. 特許請求の範囲

プラズマ発生用のガスが充填された耐熱管を
圍繞するコイルに高周波電流を通過してプラズ
マを発生させる第1工程と、上記耐熱管内に金
属ハロゲン化物蒸気と炭化水素ガス、窒素ガス
又はアンモニアガスのうちの少なくとも1種の
ガスを供給する第2工程と、上記耐熱管内に粉
末粒子を供給しそれに上記金属ハロゲン化物の
金属と炭素又は窒素のうちの少なくとも1種の
元素との化合物をコーティングする第3工程と
よりなることを特徴とする粉末粒子のコーテ
ィング方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は粉末粒子のコーティング方法に関す
る。

(従来の技術)

Si, N, SiC, Al, Oで代表されるセ
ラミックスは一般に焼結体として産業上利用さ
れるが、これ等の焼結体を形成する際に、上記
の焼結セラミックス粉末を成形、加熱するのみ
では、焼結体は形成されないことは周知の事実
である。

そこで、このような材料を焼結させるために
焼結助剤を添加し、例えばSi, NではY₂O₃
・ Al₂O₃を、SiCではB₂Cを添加し、ま
たAl₂O₃は焼結時の結晶粒相火化を抑制する
ためにMgOを添加し、更にWCを焼結する際
はバインダーとしてCoが一般的に用いられて
いる。

このように、粉末粒子の焼結は、それぞれ助
剤を添加する必要があるもので、そのプロセス及
び管理が煩雑であり、また助剤を添加するため
に焼結材料本来の特性を損うことが多い。

そこで、焼結材料粉末粒子の表面に焼結を促
進する物質、又は焼結性の特性を向上させる物
質をコーティングすることが行われている。

特開平3-115578(2)

粉末粒子表面のコーティング技術に関しては流動層CVD法が一般試みられているが、コーティング速度が遅く収率が悪く、またコーティング条件が厳しく未だ実用的ではない。

更に、めっき法もあるが流動層CVD法と同様な欠点がある。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、このような事情に鑑みて提案されたもので、コーティング速度が速く、コーティング材料の範囲が広い、効率及び適用性に優れた粉末粒子のコーティング方法を提供することを目指すとする。

(課題を解決するための手段)

そのために、本発明はプラズマ発生用のガスが充填された耐熱管を圍繞するコイルに高周波電流を流してプラズマを発生させる第1工程と、上記耐熱管内に金属ハロゲン化物蒸気と炭化水素ガス、窒素ガス又はアンモニアガスのうちの少なくとも1種のガスを供給する第2工程と、上記耐熱管内に粉末粒子を供給しそれに上記金

属ハロゲン化物の金属と炭素又は窒素のうちの少なくとも1種の元素との化合物をコーティングする第3工程とよりなることを特徴とする。

(作用)

プラズマ発生用のガスが充填された耐熱管を圍繞するコイルに高周波電流を流してプラズマを発生させる第1工程により、耐熱管内を高周波で活性化されたプラズマ雰囲気とすることが出来る。

また、上記耐熱管内に金属ハロゲン化物蒸気と炭化水素ガス、窒素ガス又はアンモニアガスのうちの少なくとも1種のガスを供給する第2工程により、コーティング物質を気体状態で上記耐熱管内へ供給することが出来る。

更に、上記耐熱管内に粉末粒子を供給し、それに上記金属ハロゲン化物の金属と炭素又は窒素のうちの少なくとも1種の元素との化合物をコーティングする第3工程により、金属化合物、金属窒化物又は金属炭窒化物を粉末粒子に迅速にコーティングすることが出来る。

(実施例)

本発明の一例を図面について説明すると、第1図は断面図において、1は高周波電流を流すコイルで、それは高周波発生器2と電気的に接続されている。3はコイル1に内挿された石英管で、それは図示省略の二重壁構造により冷却されることが出来る。4は石英管3の上端部に付設されたノズル構造で、図示省略の冷却水路により冷却される。

5はノズル構造4の奥部に上下方向に貫通されたキャリアーガス導入孔である。6は石英管3の上端面とノズル構造4との間に形成されたすき間、7はすき間8の上端部に接続されたシールドガス導入部、8は石英管3の下端に接続された直立方体状の粉末捕集室、9は粉末捕集室8の底面に設置された粉末捕集皿、10は粉末捕集室8の側面上部に接続された排気口である。

このような装置において、まず、第1工程として、シールドガス導入部7に図示省略のガス容器からアルゴンA₁を40ℓ/minの流量で

供給するとともに、キャリアーガス導入孔5に図示省略の粉末供給装置を介して同じくアルゴンA₂を3ℓ/minの流量で供給し、その結果石英管3内にアルゴンガスが充填したのち、高周波発生器2を作動してプラズマを発生させ、高周波出力を50KWまで上昇させるとともに、石英管3、ノズル構造4に冷却水を循環する。

次に第2工程として、シールドガス導入部7から水素H₂を5ℓ/minの流量で供給しながら高周波出力を50KWまで上昇させ、プラズマが安定したのち、図示省略の塩化チタン発生器から80℃に保温した塩化チタンTiCl₄溶液をアルゴン3ℓ/minの流量キャリアーガスでシールドガス導入部7から石英管3内に供給するとともに、窒素ガスN₂を流量2ℓ/minでシールドガス導入部7から同様に石英管3内に供給する。

更に第3工程として、粒度が5μm以下の炭化けい素SiC粉末を図示省略の粉末供給装置によってキャリアーガス導入孔5から3ℓ/min

特開平3-115578 (3)

の供給速度で石英管3内に供給すると、そこで、
 $2TiCl_4 + N_2 + 2H_2 \rightarrow 2TiH + 4HCl$

の反応が行われ炭化けい素粒子の表面に窒化チタン TiN がコーティングされたのち、粉末捕集室8内の粉末捕集器9上に炭化けい素粒子が堆積する。

そこで、所定量の炭化けい素粉末が捕集できたならば、窒化チタン溶液、窒素ガス、水素ガスの供給を停止し、プラズマの出力を低下させプラズマ発生を停止し、その後アルゴンの供給を停止する。

なお、捕集した炭化けい素粒子の表面には、 $0.1 \sim 0.3 \mu m$ 厚さの窒化チタンが被覆された。

また、供給する粉末を炭化けい素の代わりに窒化けい素 SiN 、とすることもできる。更に、窒化チタンの代わりに四窒化けい素 SiC 、窒素の代わりにメタン CH_4 を供給すれば粒子表面に炭化けい素がコーティングできる。そして、窒化チタン TiC 、アンモニア NH_3 を供給することにより窒化チタンのコーティン

グが可能であり、塩化チタン、窒素及びメタン CH_4 を供給すれば炭窒化チタン $TiCN$ のコーティングも可能である。

このような方法によれば、粉末粒子の表面に金属炭化物、金属窒化物又は金属炭窒化物を結晶的にコーティングすることができるので、下記効果が奏せられる。

- (1) 粉末粒子のコーティング速度が速いので、粉末供給能率が高く、従って焼結費が低廉する。
- (2) コーティング材料の制約が少ないので、適用範囲が広く、従って実用性が増加する。
- (3) 粉末粒子の焼結に焼結助剤を必要としないので、焼結工程が簡単になり、従って省力化が可能となる。
- (4) 粉末粒子の焼結に焼結助剤を必要としないので、焼結体の結晶粒の成長が抑制でき、従って焼結体の機械的特性及び耐食性が向上する。

(発明の効果)

要するに本発明によれば、プラズマ発生用のガスが充填された耐熱管を圍繞するコイルに高周波電流を通過してプラズマを発生させる第1工程と、上記耐熱管内に金属ハロゲン化物蒸気と炭化水素ガス、窒素ガス又はアンモニアガスのうちの少なくとも1種のガスを供給する第2工程と、上記耐熱管内に粉末粒子を供給しそれに上記金属ハロゲン化物の金属と炭素又は窒素のうちの少なくとも1種の元素との化合物をコーティングする第3工程とよりなることにより、コーティング速度が速く、コーティング材料の範囲が広い、能率及び適用性に優れた粉末粒子のコーティング方法を得るから、本発明は産業上極めて有益なものである。

4. 図面の簡単な説明

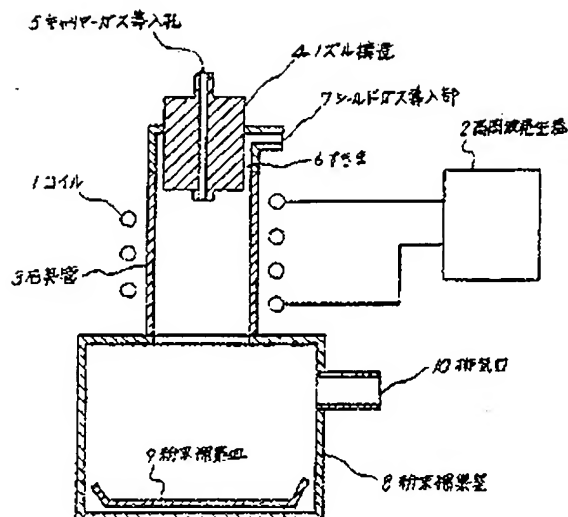
第1図は本発明の一実施例を示す縦断断面図である。

1…コイル、2…高周波発生器、3…石英管、4…ノズル構造、5…キャリアーガス導入孔、6…すき間、7…シールドガス導入部、8…粉

末捕集室、9…粉末捕集器、10…排出口、

代理人 弁理士 塚本 正文

第 1 圖



⑤Int. Cl.⁶

B	01	J	19/08
B	22	F	1/02
C	01	B	21/08
			21/068
			21/082
			31/36
C	04	B	35/00
			35/56
			35/58
C	23	C	16/32
			16/34

識別記号

序内整理番号

	K	6345-4G
	D	7511-4K
	M	7508-4G
	U	7508-4G
	K	7508-4G
	A	6345-4G
1 0 1	B	8924-4G
1 0 2	Q	7412-4G
	R	7412-4G
		8722-4K
		8722-4K

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-115578

(43)Date of publication of application : 16.05.1991

(51)Int.Cl.

C23C 16/50
B01J 2/00
B01J 2/16
B01J 19/08
B22F 1/02
C01B 21/06
C01B 21/068
C01B 21/082
C01B 31/36
C04B 35/00
C04B 35/56
C04B 35/58
C23C 16/32
C23C 16/34

(21)Application number : 01-253173

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 28.09.1989

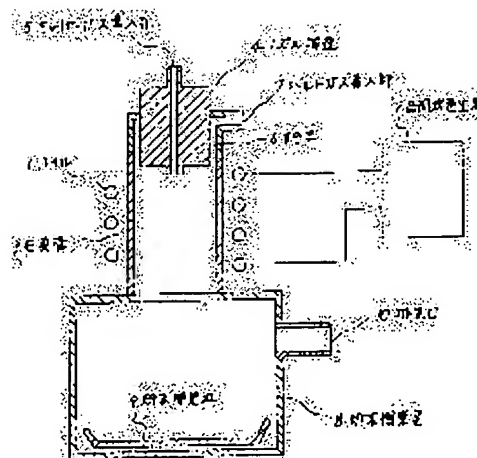
(72)Inventor : NOTOMI HIROSHI
TSUNODA HIDEO
TAKEDA YASUYUKI
KODAMA KATSU

(54) METHOD FOR COATING POWDER PARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently coat powder particles with the compd. of the metal of a metal halide and nitrogen element by supplying metal halide vapor and gaseous nitrogen into a heat resistant tube generated by plasma and further supplying the powder particles thereto.

CONSTITUTION: Gaseous Ar is supplied from a shielding gas introducing part 7 and a carrier gas introducing hole 5 into a quartz tube 3 and is filled thereon. The plasma is generated by the operation of a high-frequency generator 2 and a high-frequency output is increased. Cooling water is circulated to the quartz tube 3 and a nozzle structure 4. While H₂ is supplied



from the introducing part 7, the high frequency output is increased and, thereafter, a TiCl_4 soln. kept at a prescribed temp. is supplied from the introducing part 7 into the quartz tube 3 by the gaseous Ar. The gaseous N_2 is supplied therein as well. SiC powder is supplied from the introducing hole 5 into the quartz tube 3 and is brought into reaction, by which the surface of the SiC powder is coated with TiN. This powder is deposited on a powder capturing tray 9 in a powder capturing chamber 8. The coating of the surface of the SiC powder with the TiN is efficiently executed at the high speed in this way.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平3-115578

⑫ Int. Cl.⁵

識別記号

序内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)5月16日

C 23 C 16/50
B 01 J 2/00
2/16

B

8722-4K
6791-4G
6791-4G※

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 粉末粒子のコーティング方法

⑮ 特 願 平1-253173

⑯ 出 願 平1(1989)9月28日

⑰ 発 明 者 納 富 啓 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎
研究所内
⑱ 発 明 者 角 田 英 雄 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎
研究所内
⑲ 発 明 者 武 田 恭 之 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎
研究所内
⑳ 発 明 者 児 玉 克 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎
研究所内
㉑ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号
㉒ 代 理 人 弁理士 塚本 正文 外1名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

粉末粒子のコーティング方法

2. 特許請求の範囲

プラズマ発生用のガスが無腐された耐熱管を
囲繞するコイルに高周波電流を通過してプラズ
マを発生させる第1工程と、上記耐熱管内に金
属ハロゲン化物蒸気と炭化水素ガス、窒素ガス
又はアンモニアガスのうちの少なくとも1種の
ガスを供給する第2工程と、上記耐熱管内に粉
末粒子を供給しそれに上記金属ハロゲン化物の
金属と炭素又は窒素のうちの少なくとも1種の
元素との化合物をコーティングする第3工程と
よりなることを特徴とする粉末粒子のコーテ
ィング方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は粉末粒子のコーティング方法に関す
る。

(従来の技術)

Si₃N₄、SiC、Al₂O₃で代表されるセ
ラミックスは一般に焼結体として産業上利用さ
れるが、これ等の焼結体を形成する際に、上記
の結核なセラミックス粉末を成形、加熱するの
みでは、焼結体は形成されないことは周知の事実
である。

そこで、このような材料を焼結させるために
焼結助剤を添加し、例えばSi₃N₄ではY₂O₃、
Al₂O₃を、SiCではB₂O₃を添加し、ま
たAl₂O₃は焼結時の結晶粒粗大化を抑制する
ためにMgOを添加し、更にWCを焼結する際
はバインダーとしてCが一般的に用いられて
いる。

このように、粉末粒子の焼結は、それぞれ助
剤を添加する必要があるもので、そのプロセス及
び管理が煩雑であり、また助剤を添加するため
に焼結材料本来の特性を損うことが多い。

そこで、焼結材料粉末粒子の表面に焼結を促
進する物質、又は焼結体の特性を向上させる物
質をコーティングすることが行われている。

特開平3-115578(2)

粉末粒子表面のコーティング技術に関しては流動層CVD法が一般試みられているが、コーティング速度が遅く収率が悪く、またコーティング条件が厳しく未だ実用的ではない。

更に、めっき法もあるが振動層CVD法と同様な欠点がある。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、このような事情に鑑みて提案されたもので、コーティング速度が速く、コーティング材料の範囲が広い、効率及び適用性に優れた粉末粒子のコーティング方法を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

そのために本発明はプラズマ発生用のガスが充填された耐熱管を圍繞するコイルに高周波電流を通過してプラズマを発生させる第1工程と、上記耐熱管内に金属ハロゲン化物蒸気と炭化水素ガス、窒素ガス又はアンモニアガスのうちの少なくとも1種のガスを供給する第2工程と、上記耐熱管内に粉末粒子を供給しそれに上記金

属ハロゲン化物の金属と炭素又は窒素のうちの少なくとも1種の元素との化合物をコーティングする第3工程とよりなることを特徴とする。

(作用)

プラズマ発生用のガスが充填された耐熱管を圍繞するコイルに高周波電流を通過してプラズマを発生させる第1工程により、耐熱管内を高周波で活性化プラズマ雰囲気とすることができる。

また、上記耐熱管内に金属ハロゲン化物蒸気と炭化水素ガス、窒素ガス又はアンモニアガスのうちの少なくとも1種のガスを供給する第2工程により、コーティング物質を気体状態で上記耐熱管内へ供給することができる。

更に、上記耐熱管内に粉末粒子を供給し、それに上記金属ハロゲン化物の金属と炭素又は窒素のうちの少なくとも1種の元素との化合物をコーティングする第3工程により、金属化合物、金属窒化物又は金属炭窒化物を粉末粒子に迅速にコーティングすることができる。

(実施例)

本発明の一実施例を図面について説明すると、第1図は断面図において、1は高周波電流を流すコイルで、それは高周波発生器2と電気的に接続されている。3はコイル1に内挿された石英管で、それは図示省略の二重壁構造により水冷されることができる。4は石英管3の上端部に付設されたノズル構造で、図示省略の冷却水路により水冷される。

5はノズル構造4の中央に上下方向に貫設されたキャリアガス導入孔である。6は石英管3の上端面とノズル構造4との間に形成されたすき間、7はすき間8の上端部に接続されたシールドガス導入部、8は石英管3の下端に接続された逆立方体状の粉末捕集室、9は粉末捕集室8の端面に設置された粉末捕集皿、10は粉末捕集室8の端面下部に接続された排気口である。

このような装置において、まず、第2工程として、シールドガス導入部7に図示省略のガス容器からアルゴンA₁を40ℓ/minの流量で

供給するとともに、キャリアガス導入孔5に図示省略の粉末供給装置を介して同じくアルゴンA₂を3ℓ/minの流量で供給し、その結果石英管3内にアルゴンガスが充填したのち、高周波発生器2を作動してプラズマを発生させ、高周波出力を20KWまで上昇させるとともに、石英管3、ノズル構造4に冷却水を循環する。

次に第2工程として、シールドガス導入部7から水素H₂を5ℓ/minの流量で供給しながら高周波出力を50KWまで上昇させ、プラズマが安定したのち、図示省略の塩化チタン発生器から80℃に保温した塩化チタンTiCl₄溶液をアルゴン3ℓ/minの流量キャリアガスでシールドガス導入部7から石英管3内に供給するとともに、窒素ガスN₂を流量2ℓ/minでシールドガス導入部7から同様に石英管3内に供給する。

更に第3工程として、粒度が5μm以下の炭化けい素SiC粉末を図示省略の粉末供給装置によってキャリアガス導入孔5から3ℓ/min

特開平3-115578 (3)

の供給速度で石英管3内に供給すると、そこで、
 $2TiCl_4 + N_2 + 2H_2 \rightarrow 2TiH_4 + 4HCl$

の反応が行われ炭化けい素粒子の表面に窒化チタン TiN がコーティングされたのち、粉末捕集室8内の粉末捕集壁9上に炭化けい素粒子が堆積する。

そこで、所定量の炭化けい素粉末が捕集できたならば、窒化チタン溶液、窒素ガス、水素ガスの供給を停止し、プラズマの出力を低下させプラズマ発生を停止し、その後アルゴンの供給を停止する。

なお、捕集した炭化けい素粒子の表面には、 $0.1 \sim 0.3 \mu m$ 厚さの窒化チタンが観察された。

また、供給する粉末を炭化けい素の代わりに窒化けい素 Si_3N_4 とすることもできる。更に、窒化チタンの代わりに窒化けい素 SiC 、窒素の代わりにメタン CH_4 を供給すれば粒子表面に炭化けい素がコーティングできる。そして、窒化チタン $TiCN$ 、アンモニア NH_3 を供給することにより窒化チタンのコーティン

グが可能であり、塩化チタン、窒素及びメタン CH_4 を供給すれば炭窒化チタン $TiCN$ のコーティングも可能である。

このような方法によれば、粉末粒子の表面に金属炭化物、金属窒化物又は金属炭窒化物を随時的にコーティングすることができるので、下記効果が奏せられる。

- (1) 粉末粒子のコーティング速度が速いので、粉末捕集能率が高く、従って焼結費が低減する。
- (2) コーティング材料の節約が少ないので、適用範囲が広く、従って実用性が增加する。
- (3) 粉末粒子の焼結に焼結助剤を必要としないので、焼結工程が簡単になり、従って省力化が可能となる。
- (4) 粉末粒子の焼結に焼結助剤を必要としないので、焼結体の結晶粒の成長が抑制でき、従って焼結体の機械的特性及び耐食性が向上する。

(発明の効果)

要するに本発明によれば、プラズマ発生用のガスが充填された耐熱管を圍繞するコイルに高周波電流を通過してプラズマを発生させる第1工程と、上記耐熱管内に金属ハロゲン化物蒸気と炭化水素ガス、窒素ガス又はアンモニアガスの中の少なくとも1種のガスを供給する第2工程と、上記耐熱管内に粉末粒子を供給しそれに上記金属ハロゲン化物の金属と炭素又は窒素の中の少なくとも1種の元素との化合物をコーティングする第3工程とよりなることにより、コーティング速度が速く、コーティング材料の範囲が広い、能率及び適用性に優れた粉末粒子のコーティング方法を得るから、本発明は産業上極めて有益なものである。

4. 図面の簡単な説明

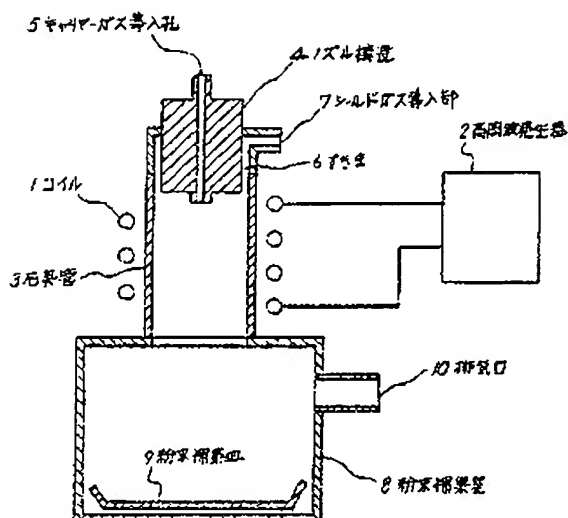
第1図は本発明の一実施例を示す縦断断面図である。

1…コイル、2…高周波発生器、3…石英管、4…ノズル構造、5…キャリアーガス導入孔、6…すき間、7…シールドガス導入部、8…粉

末捕集室、9…粉末捕集壁、10…排気口、

代理人 弁理士 塚本 正文

第 4 圖



⑤Int. Cl.⁶

B	01	J	19/08
B	22	F	1/02
C	01	B	21/06
			21/068
			21/082
			31/36
C	04	B	35/00
			35/56
			35/58
C	23	C	16/32
			16/34

識別記号

片内整理番号

	K	6345-4G
	D	7511-4K
	M	7508-4G
	U	7508-4G
	K	7508-4G
	A	6345-4G
	B	8924-4G
1 0 1	Q	7412-4G
1 0 2	R	7412-4G
		8722-4K
		8722-4K